

УДК 544.77

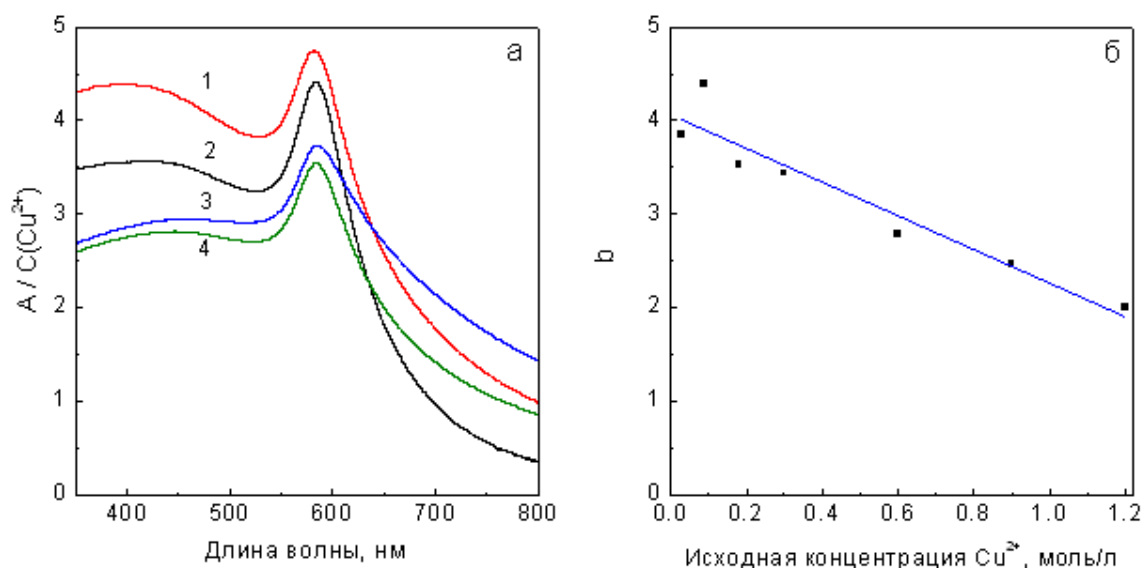
ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ГИДРАЗИНОМ И СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЖЕЛАТОЗОЙ

**Каримов Е. Э., Воробьёв С. А.,
научный руководитель канд. хим. наук Сайкова С. В.
Сибирский федеральный университет**

Коллоидные растворы, содержащие металлические наночастицы (НЧ), привлекают пристальное внимание исследователей вследствие их специфических свойств. Преимущественно это наночастицы металлов, которые легко получить восстановлением водных растворов, в основном, золота, серебра, а также меди. Коллоидные растворы, содержащие серебро и медь, благодаря бактерицидным свойствам этих металлов, используются в биологии и медицине. Интерес к НЧ меди обусловлен также её каталитическими свойствами, возможностью применения в электронике и других областях, где она может заменить дорогие благородные металлы. Однако практическое применение НЧ меди сдерживается сложностями их синтеза вследствие лёгкого окисления и агрегации, что требует выявления степени влияния различных факторов на образование наночастиц, а также подбора условий, способствующих повышению их концентрации в коллоидных растворах с сохранением стабильности.

В данном исследовании проводили изучение влияние различных факторов на синтез и устойчивость наночастиц меди, которые получали восстановлением водного раствора сульфата меди раствором гидразина. С целью их стабилизации применяли раствор желатозы – продукта микроволнового гидролиза желатина. В реакционный сосуд помещались равные объёмы (5 мл) растворов меди и желатозы, добавляли концентрированный раствор аммиака до заданного значения pH и раствор гидразина (5 мл) необходимых концентраций, после чего получившуюся смесь выдерживали при 80 °С в течение часа. Количество и устойчивость наночастиц оценивали с помощью оптических спектров получившихся дисперсий, на которых заметен максимум, вызванный плазмонным резонансом. Разность между оптической плотностью, соответствующей этому пику и оптической плотностью при 750 нм была названа параметром b и использовалась как количественная характеристика, позволяющая оценивать и сравнивать золи наночастиц. Длина волны в 750 нм выбрана, потому что поглощение в диапазоне 700-800 нм возрастает при увеличении толщины оксидной плёнки на поверхности НЧ меди или вследствие их агрегации. Таким образом, параметр b позволяет судить об эффективности процесса восстановления, выходе НЧ меди и их состоянии. Оптические спектры записывали в области длин волн от 300 до 800 нм (спектрометр Thermo Scientific Evolution 300), использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см, исходный золь был разбавлен в 150 раз. Полученные спектры нормировались путем деления на концентрацию исходного раствора меди.

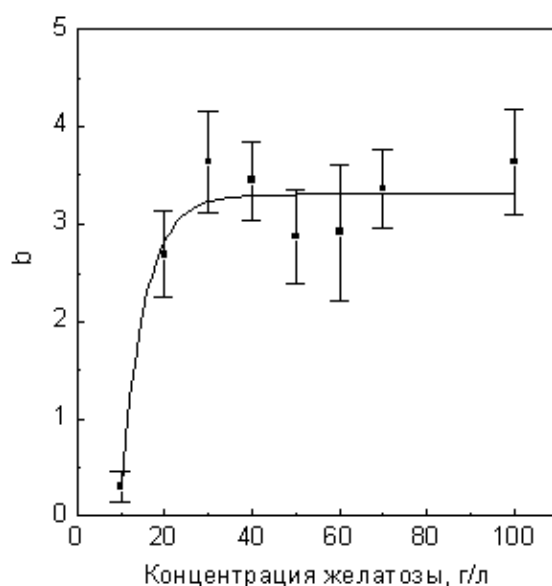
При увеличении концентрации исходного раствора CuSO_4 (рис. 1) значение параметра b падает, растёт поглощение в красной области спектра, что говорит о снижении выхода и агрегации наночастиц, поэтому в дальнейших опытах использовали среднюю концентрацию 0,3 моль/л.



$$C^0(\text{Cu}^{2+}) = 0,03-1,2 \text{ M}; pH = 8,5; C(\text{гидразина}) = 1 \text{ M}; C(\text{желатозы}) = 50 \text{ г/л}$$

Рисунок 1 – Влияние концентрации растворов меди (1 – 0,3 М; 2 – 0,03 М; 3 – 1,2 М; 4 – 0,9 М) на вид оптических спектров (а) и параметр b (б)

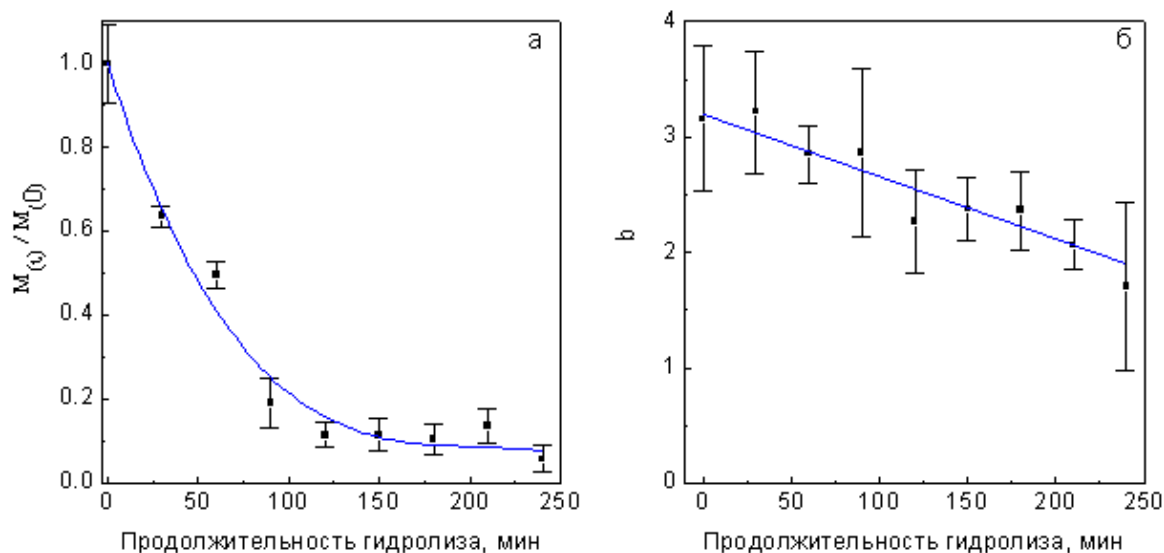
На рис. 2 представлены результаты исследования влияния концентрации желатозы в интервале от 10 до 100 г/л. По мере увеличения концентрации стабилизатора вплоть до 30 г/л выход НЧ увеличивается, далее зависимость выходит на плато. Желатоза эффективно защищает частицы от окисления и агрегации, но при высокой концентрации значительно увеличивается вязкость золь, что может иметь отрицательный эффект на образование НЧ.



$$C^0(\text{Cu}^{2+}) = 0,3 \text{ M}; pH = 9; C(\text{гидразина}) = 1 \text{ M}; C(\text{желатозы}) = 10-100 \text{ г/л (время гидролиза 60 мин)}$$

Рисунок 2 – Зависимость параметра b от концентрации желатозы

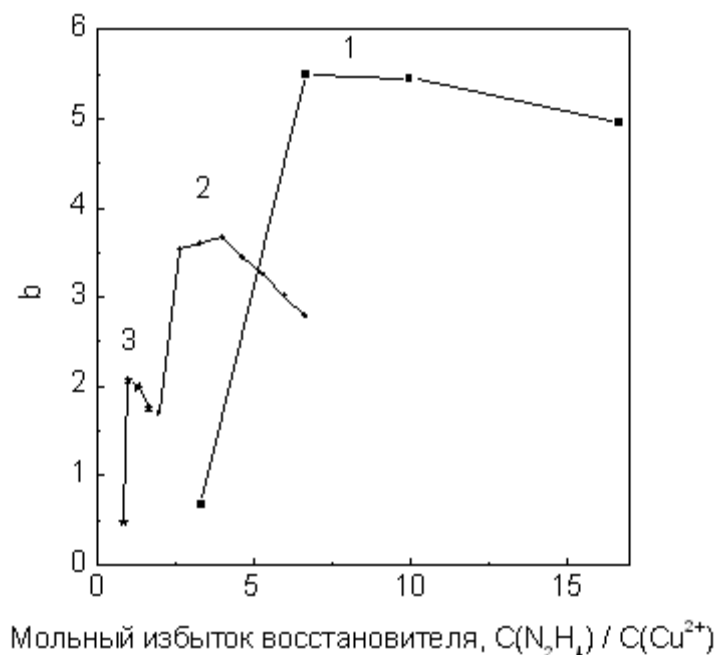
На рис. 3 показано влияние времени гидролиза исходного раствора желатозы на синтез НЧ меди. Гидролиз проводили на водяной бане в микроволновой печи при мощности 350 Вт в течение 0-240 мин. Вискозиметрическим методом было установлено, что чем дольше идёт гидролиз желатина, тем меньше молекулярная масса получившейся желатозы, что вызвано всё более сильным расщеплением молекул. Малые молекулы желатозы хуже стабилизируют наночастицы, чем крупные, что приводит к снижению параметра b .



$C(\text{Cu}^{2+}) = 0,3 \text{ M}$ (доведён до $\text{pH} = 9$); $C(\text{гидразина}) = 1 \text{ M}$; $C(\text{желатозы}) = 50 \text{ г/л}$ (время гидролиза 0-240 мин)

Рисунок 3 – Зависимости отношения молярных масс гидролизованного и исходного желатина (а) и параметра b (б) от продолжительности микроволнового гидролиза

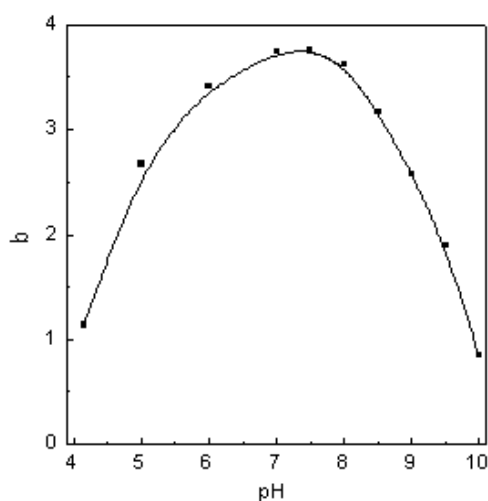
При изучении влияния концентрации восстановителя на параметр b установили, что зависимость носит экстремальный характер, причём для каждой концентрации ионов меди наблюдается своё оптимальное значение молярного отношения реагентов (рис. 4). Чем ниже исходная концентрация ионов меди, тем больший избыток гидразина необходим для эффективного протекания процесса восстановления. Вероятно, избыток гидразина необходим для защиты полученных НЧ от окисления. В то же время, при увеличении концентрации восстановителя возможно протекание побочного процесса – растворения наночастиц за счёт комплексообразования меди с гидразином. Этим объясняются ниспадающие участки кривых рис. 4.



$C^0(Cu^{2+}) = 0,03-1,2 \text{ M}$; $pH = 9$; $C(\text{гидразина}) = 0,1-2 \text{ M}$; $C(\text{желатозы}) = 50 \text{ г/л}$

Рисунок 4 – Зависимость параметра b от отношения концентраций гидразина и ионов меди для различных $C^0(Cu^{2+})$, М: 1 – 0,03 М; 2 – 0,3 М; 3 – 1,2 М

При исследовании влияния pH на синтез НЧ меди в качестве подщелачивающего агента использовали водный раствор аммиака, который образует аммиачный комплекс с ионами меди (I), позволяя избежать образования Cu_2O , восстановление которого протекает гораздо сложнее. Максимальное количество НЧ образуется при pH около 7-8 (рис.5), при большей концентрации аммиака, вероятно, происходит окислительное растворение НЧ меди с образованием $[Cu(NH_3)_2]^+$.



$C(Cu^{2+}) = 0,3 \text{ M}$ (доведён раствором аммиака до $pH = 4,2-10$); $C(\text{гидразина}) = 1 \text{ M}$;
 $C(\text{желатозы}) = 50 \text{ г/л}$ (время гидролиза 60 мин)

Рисунок 5 – Зависимость параметра b от pH